

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/66612 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 26/06, 2/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02644

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. März 2001 (09.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 11 137.8 10. März 2000 (10.03.2000) DE  
101 02 538.6 19. Januar 2001 (19.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MEFFERT, Helmut** [DE/DE]; Hofstr. 15, 67065 Ludwigshafen (DE). **BERTLEFF, Werner** [DE/DE]; Franz-Marc-Str. 12, 68519 Viernheim (DE). **KERBER, Michael** [DE/DE];

Schafäckerweg 2, 69469 Weinheim (DE). **SPANG, Peter** [DE/DE]; Zur Audell 43, 66386 St Ingbert (DE). **BAUR, Richard** [DE/DE]; Nelkenstr. 1, 67112 Mutterstadt (DE). **GOMEZ, Marcos** [ES/DE]; Sternstrasse 219, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USED OF CROSS-LINKED POLYVINYLPYRROLIDONE AS A DISINTEGRANT IN COMPACT, PARTICULATE DETERGENTS AND CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON QUERVERNETZTEM POLYVINYLPYRROLIDON ALS SPRENGMITTEL IN KOMPAKTEN, TEILCHENFÖRMIGEN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN

(57) Abstract: The invention relates to the use of cross-linked polyvinylpyrrolidone in a specific particle composition as a disintegrant in compact, particulate detergents and cleaning agents. The invention further relates to the corresponding particle composition and to the compact, particulate detergents as such, to a method for producing the compact, particulate detergents and cleaning agents, and to a method for producing the specific particle composition.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon in einer spezifischen Partikel-Zusammensetzung als Sprengmittel in kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die Partikel-Zusammensetzung und die kompakten, teilchenförmigen Waschmittel selbst, ein Verfahren zur Herstellung der kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, sowie ein Verfahren zur Herstellung der spezifischen Partikel-Zusammensetzung.



WO 01/66612 A1

Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel in kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon in einer spezifischen Partikel-Zusammensetzung als Sprengmittel in kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die Partikel-Zusammensetzung und die kompakten, teilchenförmigen Waschmittel selbst, ein Verfahren zur Herstellung der kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, sowie ein Verfahren zur Herstellung der spezifischen Partikel-Zusammensetzung.

15

Kompakte Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen werden mit Hilfe unterschiedlicher Agglomerierungs-, Kompaktierungs- oder Tablettierungstechnologien hergestellt. Im Fall von Wasch- und Reinigungsmittelkompaktprodukten, die beispielsweise in Form von Tabletten vorliegen, ist es schwierig, die Balance zwischen ausreichender Festigkeit und hinreichend rascher Auflösung bzw. raschem Zerfall bei der Einwirkung von Wasser herzustellen.

So müssen beispielsweise Waschmitteltabletten, die in die Einspülkammer der Waschmaschine dosiert werden, beim Zusammenbringen mit Wasser innerhalb eines Zeitraums von weniger als einer Minute zerfallen. Bei einem leichten Kompaktierungsgrad von Waschmitteltabletten wird zwar eine zufriedenstellende Zerfallsgeschwindigkeit bei der Anwendung erreicht, jedoch oftmals nicht die gewünschte Bruchhärte bzw. Abriebfestigkeit. So hergestellte Tabletten weisen nur eine geringe Bruchfestigkeit auf und neigen zum Abbröckeln und zerbrechen beim Transport.

Auf der anderen Seite führt ein zu starkes Kompaktieren oder Pressen bei der Herstellung von Waschmitteltabletten zu unbefriedigend langen Zerfalls- bzw. Auflösezeiten der Waschmitteltabletten bei der Anwendung.

Kompakte bzw. ultrakompakte Wasch- und Reinigungsmittel sind beispielsweise aus EP-A-340013, EP-A-0518888, DE-A-19649560 und DE-A-19649565 bekannt.

Aus der Technologie der pharmazeutischen Tablettenherstellung sind zahlreiche Möglichkeiten bekannt, Tabletten gewünschter Festigkeit und Zerfallszeit herzustellen. Als hauptsächlich wirksame Mechanismen, die den Zerfall von Tabletten bewirken, werden die Netzung, Kapillareffekte (Wicking) und Quellung beschrieben,

vgl. Drug Development and Industrial Pharma, Band 6 (5) 511-536 (1980).

Unter den beschriebenen Produkten, die zu einer verbesserten Lös-  
5 lichkeit von Tabletten führen, werden auch chemisch vernetzte, quellende Produkte wie mikrokristalline vernetzte Carboxymethyl-cellulose, vernetzte Na-Carboxymethylstärke oder vernetztes Polyvinylpyrrolidon (siehe auch Volker Bühler, Kollidon - Polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry, BASF August 1993, S.  
10 156 f.) genannt.

Aufgrund des Anteils von nichtionischen Tensiden und anderen niedrigschmelzenden wachsartigen, plastisch verformbaren Massen in Waschmitteln ist der Zusatz von Tabletzensprengmitteln, welche  
15 aus der Pharmazie bekannt sind, zu kompakten Wasch- und Reinigungsmitteln, speziell bei kompakten Waschmitteln zum Waschen von Wäsche selten erfolgreich.

US 5,360,567 offenbart kompakte Waschmitteltabletten, die als  
20 Binder/Sprengmittel u.a. quervernetztes Polyvinylpyrrolidon der Marken Kollidon CL<sup>(R)</sup> oder Polyplasdone XL<sup>(R)</sup> enthalten können. Unter diesen Marken werden Partikel-Zusammensetzungen aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon verstanden, die eine Partikelgrößen-Verteilung von ca. 30 µm bis 170 µm und eine mittlere  
25 Partikelgröße X<sub>50</sub> von ca. 75 µm bis 100 µm aufweisen. Durch Einstellung der Partikelgrößenverteilung aller Inhaltstoffe der kompakten Waschmittel vor der Kompaktierung auf eine Größe von 200 bis 2000 µm, wird zwar ein verbessertes Auflöseverhalten der Waschmitteltabletten erreicht, die erreichten Ergebnisse sind aber  
30 noch nicht befriedigend. Das Verfahren hat weiterhin den Nachteil, daß alle Inhaltstoffe der Waschmitteltablette auf eine bestimmte Teilchengröße eingestellt werden müssen.

Weitere kompakte Waschmitteltabletten mit quervernetztes Polyvinylpyrrolidon der Marken Kollidon CL<sup>(R)</sup> oder Polyplasdone XL<sup>(R)</sup>  
35 als Binder/Sprengmittel sind in US 6,025,315 und US 5,407,594 beschrieben. Auch hier sind die erreichten Auflösegeschwindigkeiten in Wasser bei der Menge der verwendeten Sprengmittel noch nicht befriedigend.

40 EP 1036839 beschreibt die Verwendung von von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Zusatz zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln zur Erhöhung ihrer Zerfallsgeschwindigkeit beim Zusammenbringen mit Wasser, wobei die Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Korngröße von 50 bis 400 µm  
45 aufweisen. Durch diese spezifische Korngrößenverteilung von 50 bis 400 µm, die beispielsweise durch Klassierung von Polyvi-

## 3

nylpyrrolidon, welches in einer breiten Korngrößenverteilung anfällt, eingestellt werden kann, werden sehr schnelle Auflösengeschwindigkeiten der kompakten, teilchenförmigen Waschmittel erreicht, jedoch muß dazu noch eine hohe Menge an Sprengmittel eingesetzt werden.

Ferner ist aus DE 197 10 254 A1 bekannt, daß kompakte Wasch- und Reinigungsmittel (wasch- und reinigungsaktive Formkörper) eine erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit aufweisen, wenn sie Sprengmittel, welche aus der Pharmazie bekannt und in der Lage sind, die Porosität bzw. Kapillarität der Formkörper zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, in einer speziellen, granulierten Form enthalten. Die auf diese Weise hergestellten kompakten Wasch- und Reinigungsmittel zeigen zwar eine erhöhte, aber eine noch nicht ausreichend hohe Zerfallsgeschwindigkeit, insbesondere bei kompakten Wasch- und Reinigungsmitteln, die zur Erhöhung der Form- und Bruchfestigkeit mit höheren Preßdrücken verdichtet wurden. Ferner weisen die auf diese Weise hergestellten kompakten Wasch- und Reinigungsmittel den Nachteil auf, daß das Sprengmittel vor der Kompaktierung in einem aufwendigen Verfahrensschritt in eine granulierten Form überführt werden muß.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Sprengmittel zur Verfügung zu stellen, die die Zerfallsgeschwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln weiter erhöhen, nur in geringen Mengen eingesetzt werden müssen und die weiteren, vorstehend genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung einer Partikel-Zusammensetzung, enthaltend Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel in kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei

35

A höchstens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 63 µm,

B höchstens 30 Gew.-% und mindestens 0,1 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer 1000 µm und

C mindestens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 200 µm aufweisen.

45



## 4

Durch die Verwendung dieser Partikel-Zusammensetzung, enthaltend Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößenverteilung gemäß den Merkmalen A, B und C als Sprengmittel in kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln werden bei geringer Einsatzmenge der Sprengmittel und hoher Bruchkraft der kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel sehr schnelle Auflösungszeiten in Wasser erreicht.

10 Unter Sprengmittel werden insbesondere Zusatzstoffe zu kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel verstanden, die die Zerfallsgeschwindigkeit der kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel beim Zusammenbringen mit Wasser im Vergleich zu sprengmittelfreien Wasch- und Reinigungsmitteln erhöhen.

15 Unter kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln werden erfindungsgemäß wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspülmitteltabletten, Bleichmitteltabletten, Fleckensalzttabletten oder  
20 Wasserenthärtungstabletten, insbesondere Waschmitteltabletten für Wäsche für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, verstanden. Der Begriff „Formkörper“ ist nicht auf die Tablettenform beschränkt. Prinzipiell ist jede Raumform, wie beispielsweise Tabletten, Kugeln, Stränge, Ringe,  
25 Riegel oder Schuppen möglich, die den Ausgangsstoffen gegebenenfalls aufgrund eines äußeren Behältnisses aufgezwungen werden kann.

Die erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzung enthält Partikel  
30 aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößenverteilung. Die erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzung kann gegebenenfalls weitere Additive enthalten. Diese Additive können den Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößenverteilung beigemischt werden  
35 oder die Partikel können bereits aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon und weiteren Additiven bestehen, so daß Mehrstoff-Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon und Additive vorliegen. In dieser bevorzugten Ausführungsform der Mehrstoffpartikel weisen die Mehrstoffpartikel vorzugsweise die erfindungsgemäße  
40 Partikelgrößenverteilung gemäß den Merkmalen A, B und C auf.

Als Additive kommen insbesondere die aus der pharmazeutischen Tablettierung bekannten Hilfsstoffe, wie beispielsweise mikrokristalline Cellulosen, Cellulosederivate, Stärken, anorganische  
45 Salze und Mineralien in Frage.

## 5

Vorzugsweise werden erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzungen verwendet, die aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößenverteilung bestehen und somit keine Additive enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen enthalten, bzw. vorzugsweise bestehen aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon, die eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, in der

10 A höchstens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 63  $\mu\text{m}$ ,

B höchstens 30 Gew.-% und mindestens 0,1 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße  
15 größer 1000  $\mu\text{m}$  und

C mindestens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweisen.

20 Vorteilhaft lassen sich erfindungsgemäß Partikel-Zusammensetzungen verwenden, die Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon enthalten bzw. vorzugsweise aus Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon bestehen, die eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, in der

25

A' höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 4 Gew.-%, insbesondere höchstens 3 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 63  $\mu\text{m}$ ,

30

B' höchstens 30 Gew.-% und mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 20 Gew.-% und mindestens 0,5 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer 1000  $\mu\text{m}$ ,

35

C' mindestens 10 Gew.-% und höchstens 60 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 40 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweisen und

40

D mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer als

45 200  $\mu\text{m}$  und kleiner als 400  $\mu\text{m}$  aufweisen.

## 6

Besonders bevorzugt sind Partikelzusammensetzungen, die Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon enthalten bzw. vorzugsweise aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon bestehen, die eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, in der

5

A' höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 4 Gew.-%, insbesondere höchstens 3 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 63  $\mu\text{m}$ ,

10

B' höchstens 30 Gew.-% und mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 20 Gew.-% und mindestens 0,5 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer 1000  $\mu\text{m}$ ,

15

C' mindestens 10 Gew.-% und höchstens 60 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 40 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweisen,

20

D mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer als 200  $\mu\text{m}$  und kleiner als 400  $\mu\text{m}$  aufweisen,

25

E mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% und höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 40 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer als 400  $\mu\text{m}$  und kleiner als 630  $\mu\text{m}$  aufweisen und

30

F mindestens 4 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und höchstens 40 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.-%, der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer als 630  $\mu\text{m}$  und kleiner als 1000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

35

Ganz besonders vorteilhaft lassen sich erfindungsgemäß Partikelzusammensetzungen verwenden, die Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon enthalten bzw. vorzugsweise aus Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon bestehen, die eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, in der

40

A'' höchstens 3 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 63  $\mu\text{m}$ ,

45

## 7

- B'' höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 20 Gew.-% und mindestens 10 Gew.-%, der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer 1000  $\mu\text{m}$ ,
- 5 C'' mindestens 10 Gew.-% und höchstens 30 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 200  $\mu\text{m}$  aufweisen,
- 10 D' mindestens 10 Gew.-% und höchstens 20 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer als 200  $\mu\text{m}$  und kleiner als 400  $\mu\text{m}$  aufweisen,
- 15 E' mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% und höchstens 40 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer als 400  $\mu\text{m}$  und kleiner als 630  $\mu\text{m}$  aufweisen und
- 20 F' mindestens 15 Gew.-% und höchstens 30 Gew.-% der Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer als 630  $\mu\text{m}$  und kleiner als 1000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzungen weisen eine Partikelgrößen-Verteilung gemäß der Merkmale A, B und C, vorzugsweise gemäß der Merkmale A', B', C' und D, besonders  
25 bevorzugt gemäß der Merkmale A', B', C', D, E und F, insbesondere gemäß der Merkmale A'', B'', C'', D', E' und F', sowie eine mittlere Partikelgröße  $X_{50}$  größer 200  $\mu\text{m}$  auf.

Die erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen, die Partikel  
30 aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößenverteilung enthalten, lassen sich durch verschiedene Verfahren herstellen.

Für die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung ist das Herstellverfahren nicht kritisch.  
35

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen mit der erfindungsgemäßen Partikelgrößenverteilung kann beispielsweise durch entsprechendes Klassieren von, in an sich bekannter Weise mit breiter Partikelgrößenverteilung durch Polymerisation, wie beispielsweise Popcorn-Polymerisation und Trocknung hergestellten, Polyvinylpyrrolidonfestkörpern erfolgen.  
40

Die Herstellung von quervernetztem Polyvinylpyrrolidon durch Popcornpolymerisation von N-Vinyl-Pyrrolidon ist beispielsweise in  
45 US 3933766 und in darin zitierten Schriften beschrieben.



## 8

Die Trocknung des erhlatenen quervernetzten Polyvinylpyrrolidon kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Walzen-trocknung erfolgen.

- 5 Das anschließende Klassieren der Polyvinylpyrrolidonfestkörper kann beispielsweise durch Sieben oder Sichten erfolgen und so die erfindungsgemäße Partikelgrößenverteilung eingestellt werden.

Ferner ist es beispielsweise möglich, die erfindungsgemäße Parti-  
10 kel-Zusammensetzung mit der erfindungsgemäßen Partikelgrößenverteilung durch Granulieren von Partikel-Zusammensetzungen aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit kleineren Partikelgrößen, wie beispiesweise Partikel-Zusammensetzungen der Marken Kollidon CL<sup>(R)</sup> oder Polyplasdone XL<sup>(R)</sup>, die eine Partikel-  
15 größen-Verteilung von ca. 30 µm bis 170 µm und eine mittlere Partikelgröße von 75 µm bis 100 µm aufweisen, einzustellen.

Dabei läßt sich die erfindungsgemäße Partikelgrößen-verteilung direkt einstellen, gegebenenfalls wird die Partikelgrößen-Vertei-  
20 lung der erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzung durch einen anschließenden Klassierungsschritt eingestellt.

Weiterhin läßt sich die erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzung aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der er-  
25 findungsgemäßen Partikelgrößenverteilung auch direkt durch die Polymerisation herstellen. Die Einstellung der erfindungsgemäßen Partikelgrößen-Verteilungen der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen erfolgt dabei direkt während der Polymerisation. Ein Aufgranulierungsschritt oder Klassierungsschritt kann hierbei  
30 entfallen.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung durch Polymerisation und anschließender Klassie-  
rung auf die spezielle Partikelgrößenverteilung oder durch di-  
35 rekte Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung in der spezielle Partikelgrößenverteilung während der Polymerisa-  
tion, da bei diesen Verfahren der aufwendigere Schritt der Granu-  
lierung entfällt.

40 Besonders bevorzugt erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung durch direkte Herstellung der erfin-  
dungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung in der spezielle Partikel-  
größenverteilung während der Polimerisation.

45 Demgemäß betrifft die Anmeldung weiterhin ein Verfahren zur Her-  
stellung der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen durch Popcornpolymerisation, wobei man Popcornpolymerisate bildende Re-

## 9

aktionsmischungen aus N-Vinyl-Pyrrolidon und Vernetzer unter Ausschluß von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen bis zu 200°C polymerisiert, die Popcornpolymerisation als Fällungspolymerisation in Wasser oder in Substanz durchführt und  
5 die Partikelgröße der Popcornpolymeren durch Einleiten eines Inertgasstroms in die Reaktionsmischung regelt.

Bei einem vorgegebenen Volumen der Reaktionsmischung, daß je nach Dimension des Verfahrens und Ausführungsform des Reaktors unterschiedlich sein kann, wird die Partikelgrößen-Verteilung vor allem durch den Parameter der Menge des Inertgasstromes eingestellt.  
10

Die Partikelgröße der Popcornpolymerisate wird durch die Menge des Inertgasstromes geregelt, der durch die Polymerisationslösung geleitet wird. Wird dem Reaktionsansatz wenig Inertgas zugeführt, so entstehen in der Regel grobe Popcornpolymerisate, wird die Polymerisationslösung mit viel Inertgas durchströmt, so entstehen feinere Popcorn-polymerisate.  
15

20 In Abhängigkeit von verschiedenen Rahmenbedingungen wie z.B. Kesselgröße, Temperatur und Druck, können keine exakten Bedingungen für die Einstellung einer bestimmten Partikelgröße für die Popcornpolymerisate angegeben werden. Die für den Einzelfall richtige Menge an Inertgasstrom, die durch die Reaktionsmischung geleitet werden muß, kann durch wenige einfache Versuche leicht ermittelt werden.  
25

Je größer das Volumen der Reaktionsmischung, um so geringer ist der Inertgasstrom, gemessen in l Inertgas pro Stunde und l Reaktionsmischung, der benötigt wird um eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung zu erreichen, wie bei einem kleineren Volumen der Reaktionsmischung.  
30

35 Bei Verfahren im Bereich von 1 bis 2000 Liter Volumen der Reaktionsmischung benötigt man typischerweise 0,01 bis 100, vorzugsweise 0,05 bis 30 und insbesondere 0,1 bis 20 Liter Inertgas pro Stunde und Liter Reaktionsmischung.

40 Bei Verfahren im Bereich von 1,5 l Reaktionsmischung beträgt der Inertgasstrom vorzugsweise 2 bis 20 l Inertgas/h und Liter Reaktionsmischung, insbesondere 4 bis 13 l Inertgas/h und Liter Reaktionsmischung um die erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößen-Verteilung zu erhalten.  
45

## 10

Bei Verfahren im Bereich von 1500 l Reaktionsmischung beträgt der Inertgasstrom vorzugsweise 0,2 bis 1,2 l Inertgas/h und Liter Reaktionsmischung, insbesondere 0,3 bis 1,0 l Inertgas/h und Liter Reaktionsmischung um die erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößen-Verteilung zu erhalten.

Als Inertgas können Edelgase wie Helium, Neon oder Argon verwendet werden. Auch Kohlendioxid ist geeignet. Vorzugsweise wird Stickstoff verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt dieses Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der spezifischen Partikelgrößen-Verteilung durch Polymerisation von

N-Vinyl-Pyrrolidon

in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Monomers N-Vinyl-Pyrrolidon, einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Verbindung als Vernetzer unter Ausschluß von Polymerisationsinitiatoren und Sauerstoff zu Popcorn-Polymerisaten.

Die Popcornpolymerisation kann beispielsweise durch Erhitzen von N-Vinylpyrrolidon und geringen Mengen, z. B. 0,4 bis 1,2 Gew.-% eines Vernetzers wie N,N'-Divinylethylenharnstoff, in wäßrigem Medium in Gegenwart von Alkali gestartet werden. Zum Starten der Popcornpolymerisation verwendet man vorzugsweise frisch destilliertes N-Vinylpyrrolidon.

Die Polymerisationstemperatur kann in einem weiten Bereich variiert werden, z. B. von etwa 20 bis 200, vorzugsweise 50 bis 150°C. Die Popcornpolymerisation gelingt besonders leicht in dem Temperaturbereich von etwa 60 bis 150°C in Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren.

Als Vernetzer werden Verbindungen eingesetzt, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Besonders geeignet sind beispielsweise Alkylenbisacrylamide wie Methylenbisacrylamid und N,N'-Acryloylethylendiamin, N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylenharnstoff, Ethylidenbis-3-(N-vinylpyrrolidon), N,N'-Divinyl-diimidazolyl(2,2')butan und 1,1'-bis-(3,3'-vinylbenzimidazolyl-2-on)1,4-butan. Andere geeignete Vernetzer sind beispielsweise Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykolacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Die-

## 11

thylenglykolacrylat, Diethylenglykolmethacrylat, aromatische Divinylverbindungen wie Divinylbenzol und Divinylnoluen sowie Vinylacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether sowie Gemische der Vernetzer. Die Vernetzer  
5 werden in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomere N-Vinylpyrrolidon verwendet.

Vorzugsweise verwendet man als Vernetzer N,N'-Divinylethylenharnstoff.  
10

Die Popcornpolymerisation wird nach bekannten Verfahren durchgeführt, z. B. als Fällungspolymerisation oder durch Polymerisieren in Substanz. Bekannt ist beispielsweise eine Arbeitsweise, bei  
15 der man - wie in der EP-B-0 177 812 beschrieben - die Popcornpolymerisation dadurch startet, daß man eine Mischung aus 99,6 bis 98,8 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon und 0,4 bis 1,2 Gew.-% einer mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Verbindung als Vernetzer auf eine Temperatur in dem Bereich  
20 von 100 bis 150 °C in Abwesenheit von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren erhitzt.

Diese Polymerisation wird vorzugsweise durch Anwesenheit geringer Mengen an Natronlauge oder Kalilauge initiiert. Innerhalb einer  
25 kurzen Zeit bildet sich ein polymerisationsfähiges Popcornpolymerisat, das bei Zugabe weiteren N-Vinyl-Pyrrolidons und weitere Zugabe des Vernetzers die Popcornpolymerisation dieser Monomeren ohne Induktionsperiode startet und vervollständigt, wobei man erfindungsgemäß zur Regelung der Partikelgröße der entstehenden  
30 Popcornpolymerisate einen Inertgasstrom vorzugsweise in die im Polymerisationsgefäß vorgelegten Monomeren bereits vor Beginn der Popcornpolymerisation leitet. Mit dem Einleiten des Inertgasstroms wird jedoch spätestens während der Induktionsperiode der Polymerisation begonnen, wobei der Inertgasstrom während der gesamten Dauer der Popcornpolymerisation durch die Reaktionsmischung geleitet wird.  
35

Um die Popcornpolymerisation ohne Lösemittel, d.h. in Substanz, durchzuführen, wird das Monomergemisch aus N-Vinyl-Pyrrolidon und  
40 Vernetzer durch Einleiten von Stickstoff inertisiert und anschließend auf eine Temperatur in dem Bereich von 100 bis 200, vorzugsweise 150 bis 180°C erhitzt. Es ist vorteilhaft, auch während der Polymerisation weiter einen schwachen Stickstoffstrom durch die Monomeren zu leiten. Ausschluß von Sauerstoff wird auch  
45 dadurch erreicht, daß man den Ansatz bei einem Druck polymerisiert, der unter dem Atmosphärendruck liegt und bei dem die Monomeren siedend. Man kann jedoch die Popcornpolymerisation unter



## 12

vermindertem Druck und gleichzeitigem Einleiten eines Inertgases durchführen. Je nach Art der eingesetzten Monomeren und der gewählten Temperatur polymerisiert die Mischung innerhalb von 1 bis 20 Stunden. Beispielsweise bilden sich bei der Polymerisation von  
5 N-Vinylcarbonsäureamiden-Pyrrolidon mit 2 Gew.-% N,N'-Divinylethylenharnstoff bei 150°C unter Rühren mit einem kräftigen Rührwerk und einem Druck von 310mbar und Einleiten von Stickstoff nach 2,5 Stunden die ersten PolymerisatPartikel, deren Menge langsam zunimmt, bis nach 10 Stunden Polymerisationszeit das Re-  
10 aktionsgemisch aus einem Pulver besteht.

Zur Herstellung der Popcornpolymerisate wird jedoch die Fällungspolymerisation in Wasser bevorzugt. Die Konzentration der Monomeren wird dabei zweckmäßigerweise so gewählt, daß das Reaktionsge-  
15 misch über die gesamte Reaktionsdauer hinweg gut gerührt werden kann. Bei einer zu hohen Konzentration der Monomeren in Wasser, z. B. bei 95 Gew.-%, werden die Polymerisatkörner klebrig, so daß ein Rühren schwieriger wird als in verdünnterer wäßriger Lösung. Um die Reaktion in den üblichen Rührkesseln durchzuführen, wählt  
20 man beispielsweise Monomerkonzentrationen, bezogen auf die wäßrige Mischung, von etwa 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%. Falls kräftigere Rührwerke zur Verfügung stehen, kann die Monomerkonzentration der wäßrigen Lösung auch bis auf 50 Gew.-%, gegebenenfalls auch darüber erhöht werden. In einigen Fällen kann  
25 es zweckmäßig sein, die Popcornpolymerisation mit einer relativ konzentrierten Lösung zu beginnen und dann im Verlauf der Reaktion Wasser zur Verdünnung zuzusetzen.

Die Popcornpolymerisation wird bevorzugt bei pH-Werten oberhalb  
30 von 6 durchgeführt, um eine eventuell mögliche Hydrolyse der Monomeren zu vermeiden. Die Einstellung des pH-Wertes kann durch Zugabe geringer Mengen an Basen wie Natriumhydroxid oder Ammoniak oder der üblichen Puffersalze wie Soda, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumphosphat erfolgen. Gegebenenfalls kann der Ausschluß  
35 von Sauerstoff dadurch erreicht werden, daß man das zu polymerisierende Gemisch zum Sieden erhitzt und zusätzlich einen Inertgasstrom zur Regelung der Partikelgröße der Popcornpolymerisate durch das Reaktionsgemisch leitet.

40 In einigen Fällen kann es auch vorteilhaft sein, dem Reaktionsgemisch zur völligen Entfernung von gelöstem Sauerstoff geringe Mengen - z.B. 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren - eines Reduktionsmittels wie Natriumsulfit, Natriumpyrosulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure oder Mischungen der Reduktionsmittel,  
45 zuzusetzen.

## 13

Daher betrifft die vorliegende Erfindung weiterhin das erfindungsgemäße Verfahren, wobei man die Popcornpolymerisation in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchführt.

- 5 Das zugesetzte Reduktionsmittel hat einen Effekt auf die Partikelgrößenverteilung der resultierenden Popcornpolymerisate. In Falle des Zusetzen eines Reduktionsmittels ist also ein weiterer Parameter vorhanden, den der Fachmann zur Einstellung der gewünschten erfindungsgemäßen Partikelgrößenverteilung durch Routi-  
10 neversuche einstellen muß. In der Regel führt eine höhere Menge an Reduktionsmittel zu kleineren Polymerpartikeln.

Vorzugsweise beginnt man mit dem Einleiten des Inertgases in die Reaktionsmischung vor der Zugabe des Reduktionsmittels.

15

- Die Popcornpolymerisate können aus der wäßrigen Lösung isoliert und gereinigt werden. Die Popcornpolymerisate fallen üblicherweise mit einer Ausbeute von etwa 90 bis > 99% der theoretischen Ausbeute an. Sie können aus der wäßrigen Suspension durch Fil-  
20 trieren oder Zentrifugieren mit anschließendem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in üblichen Trocknern wie Umluft- oder Vakuumtrockenschrank, Schaufeltrockner, Taumeltrockner, Wirbelschichttrockner oder Stromtrockner isoliert werden. Die Popcornpolymerisate sind in Wasser und allen Lösemitteln praktisch nicht  
25 löslich und quellen darin auch nur geringfügig.

Die quervernetzten Polyvinyl-Pyrrolidon-Partikel fallen dabei direkt in der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung mit der speziellen erfindungsgemäßen Partikelgrößen-Verteilung an.

30

Ferner betrifft die Erfindung kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzungen in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% enthalten.

35

- Kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel wurden bereits vorstehend erklärt. Bevorzugte kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel sind Formkörper, die sich zum Waschen von Wäsche eignen, also kompakte, teilchenförmige Wasch- und  
40 Reinigungsmittel, die neben der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung als Sprengmittel die üblichen Inhaltsstoffe von Waschmitteln für Wäsche enthalten.

Die erfindungsgemäßen kompakten, teilchenförmige Wasch- und

- 45 Reinigungsmittel werden in an sich bekannter Weise durch Informbringen, insbesondere durch Kompaktieren oder Verdichten, vorzugsweise durch Verpressen der pulverförmigen Bestandteile (Er-

## 14

findungsgemäße Partikel-Zusammensetzung als Sprengmittel und übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern) hergestellt („Tablettierung: Stand der Technik“, SÖFW-Journal, 1996, 122. Jahrgang., S. 1016-1021).

5

Übliche Inhaltsstoffe von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln sind beispielsweise ionische, nichtionische, kationische, amphotere und zwitterionische Tenside, anorganische und organische, wasserlösliche oder wasserunlösliche Builder-

10 substanzien und Cobuilder, Bleichmittel, insbesondere Peroxybleichmittel, aber auch Aktivchlorverbindungen, welche vorteilhafterweise umhüllt sind, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, optische  
15 Aufheller, Substanzen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern, sogenannte soil repellents, sowie übliche anorganische Salze wie Sulfate und organische Salze wie Phosphonate, optische Aufheller, Farb- und Duftstoffe oder Korrosionsinhibitoren.

20

Bevorzugte Waschmittel sind sogenannte Kompaktwaschmittel, die als Inhaltsstoffe mindestens ein Tensid und mindestens einen Builder enthalten.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel wird die erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzung, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des herge-  
30 stellten wasch- und reinigungsaktiven Formkörpers, den pulverigen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern oder deren pulverförmigen Vorstufen bzw. Teilkomponenten vor dem abschließenden Kompaktierungs- oder Tablettierungsschritt zugesetzt. Die pulverigen, üb-  
35 lichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern, deren Vorstufen bzw. Teilkomponenten liegen beispielsweise als Pulver, Granulat oder in Form von Strängen vor. Sie haben Teilchengrößen in dem Bereich von beispielsweise 200 µm bis 3 mm, vorzugsweise 250 µm bis 2 mm.

40

Nach dem Mischen der pulverigen, üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern bzw. ihrer Teilkomponenten mit der erfindungsgemäßen Partikel-Zusammensetzung erfolgt, ggf. nach weiteren Mischschritten,  
45 eine Verarbeitung der Mischung zu aggregierten, kompakten Formkörpern unter Erhöhung der Dichte, z.B. durch Extrudieren oder Verpressen der Mischung. Man erhält so beispielsweise Tabletten,

## 15

Kugeln, Stränge, Ringe oder Schuppen. Man kann die Mischung dabei vorteilhaft so portionieren, daß man z.B. Tabletten oder Kugeln in einer solchen Größe herstellt, daß für einen Waschgang in einer Waschmaschine beispielsweise nur ein bis drei Tabletten  
5 oder Kugeln erforderlich sind. Der Durchmesser der Formkörper aus den konfektionierten Mischungen beträgt beispielsweise 1 bis 50 mm, vorzugsweise 2 bis 35 mm.

Die erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzung führt selbst in ge-  
10 ringen Mengen zu einer beträchtlichen Steigerung der Zerfallsge-  
schwindigkeit von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reini-  
gungsmitteln beim Zusammenbringen mit Wasser. Auch bei bruchfe-  
sten, stark verdichteten Formkörpern wird innerhalb weniger Se-  
kunden der Zerfall erreicht. Dadurch ist es nicht nur möglich die  
15 kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel mittels  
einer Dosiervorrichtung direkt in die wäßrige Flotte eines ma-  
schinellen Verfahrens zu geben sondern auch die kompakten, teil-  
chenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel direkt in der Einspül-  
rinne der handelsüblichen Haushaltsmaschinen, insbesondere der  
20 Waschgeräte, zu plazieren. Die geringere Menge an zugesetzten  
Sprengmittel-Polymeren führt zu einer geringeren ökologischen Be-  
lastung des Abwassers.

25 Die nachstehenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung

## Beispiel 1

Herstellung einer Partikel-Zusammensetzung aus Partikeln aus  
quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der erfindungsgemäßen Par-  
30 tikelgrößen-Verteilung im Liter-Maßstab

In einer Rührapparatur wurden 1375 g destilliertes Wasser, 115 g  
N-Vinylpyrrolidon, 2,6 g N,N'-Divinylethylen-harnstoff und 0,05 g  
Natriumhydroxid vorgelegt und unter Rühren mit einer Drehzahl von  
35 60 UpM auf 60°C erhitzt. Die Lösung wurde schon während der Auf-  
heizperiode bis zum Abschluß der Polymerisation mit Stickstoff  
durchströmt, der mit Hilfe eines Rohres, das bis zum Boden der  
Rührapparatur reichte, in die Reaktionsmischung eingeführt wurde.  
Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 6 l/h (4,8 [l/h und Liter Re-  
40 aktionsmischung]). Nachdem die Temperatur der Reaktionsmischung  
60°C erreicht hatte, wurden 130 mg Natriumdithionit zugesetzt. Die  
Mischung wurde auf 60°C gehalten. Die Popcornpolymerisation begann  
nach ca. 20 Minuten und war nach 5 Stunden beendet. Die viskose  
Suspension wurde anschließend abfiltriert und mit Wasser gewa-  
45 schen (ca. 2000 ml), um Verunreinigungen wie lösliches Polymer



## 16

und restliche Monomere zu entfernen. Die Ausbeute an Popcornpolymerisat betrug 97%.

Siebanalyse:

5

Beispiel 1	
Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	Anteil [%]
> 500	72,0
250-500	13,6
< 250	14,4

10

Beispiel 2

15 Herstellung einer Partikel-Zusammensetzung aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit der erfindungsgemäßen Partikelgrößen-Verteilung im 1000 Liter-Maßstab

20 In einem Rührkessel wurden 1375 kg destilliertes Wasser, 115 kg N-Vinylpyrrolidon, 2,6 kg N,N'-Divinylethylen-harnstoff und 1 kg 5%-ige Natronlauge vorgelegt und unter Rühren mit einer Drehzahl von 60 UpM auf 75°C erhitzt, wobei die Lösung während des Erhitzens und der Polymerisation mit Stickstoff durchströmt wurde, der

25 am Boden des Polymerisationsgefäßes in die Reaktionsmischung geleitet wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 1150 l/h (0,8 [l/h und Liter Reaktionsmischung]). Nachdem die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 75°C angestiegen war, gab man 26 g Natriumdithionit - gelöst in 30 ml Wasser - zu. Die Mischung wurde auf

30 75°C gehalten und fortwährend gerührt. Die Popcornpolymerisation begann nach ca. 20 Minuten und war nach 6 Stunden beendet. Die viskose Suspension wurde nun abfiltriert und mit Wasser gewaschen, um Verunreinigungen wie lösliches Polymer und nicht polymerisierte Monomere zu entfernen. Die Ausbeute an Popcorn-Polymerisat betrug 94%.

35

Siebanalyse:

Beispiel 2	
Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	Anteil [%]
> 500	50
250-500	30
< 250	20

40

Siebanalyse in weiteren Siebschritten:

45

## 17

5	Beispiel 2	
	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	Anteil [%]
	>1000	16
	630 - 1000	24
	400 - 630	35
	200 - 400	11
	63 - 200	14
	< 63	0,1

10

## Beispiele 3

Herstellung von kompakten, teilchenförmigen Waschmitteln

15

Aus einem pulverförmigen, granulierten Waschmittel der unten angegebenen Zusammensetzung A (Schüttdichte ca. 770 g/l) und verschiedenen Partikel-Zusammensetzungen aus Partikeln aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel

20

Beispiel 3.1: Erfindungsgemäße Partikel-Zusammensetzung hergestellt gemäß Beispiel 2;

25

Beispiel 3.2: Vergleichsbeispiel mit einem handelsüblichen Popcornpolymer auf Basis von Polyvinylpyrrolidon und einer mittleren Teilchengröße kleiner als 100  $\mu\text{m}$ ;

Beispiel 3.3: Vergleichsbeispiel, direkt übernommen aus EP 1036839, Beispiel 1)

30

wurden in einem Mischer homogene Gesamtmischungen hergestellt, die jeweils mit einer in der Technik üblichen Exzenterpresse (Fa. Korsch, Typ EK 0 DMS) unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen zu Tabletten von ca. 3 g (Durchmesser 20 mm) verpreßt wurden.

35

Die Mischungen der Beispiele 3.1 und 3.2 enthielten jeweils 2 Gew.-%, die Mischung von Beispiel 3.3 enthielt 5 Gew.-% der Partikel-Zusammensetzung aus Partikeln quervernetzten Polyvinylpyrrolidon, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung.

40

Die Härte der Tabletten wurde mit Hilfe eines Tablettentestgeräts der Fa. Kraemer, Darmstadt, bestimmt. Das Gerät mißt die horizontale Kraft, die erforderlich ist, um eine Tablette zu zerbrechen.

45

Die Tabletten wurden bezüglich des Auflöseverhaltens in Wasser getestet (siehe Tabelle 1). Zur Bestimmung des Auflöseverhaltens in Wasser wurde ein Zerfallzeit-Testgerät der Fa. Erweka benutzt.

## 18

Dazu wurden die Tabletten in einem Zerfalltestkorb mit Siebboden in einem temperierten Wasserbad bewegt (30 Auf- und Abwärts-Bewegungen pro Minute mit einer Hubhöhe von 20 mm). Man bestimmte die Zeit, nach der sich kein Rückstand mehr auf dem Siebboden befand.

5 Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Waschmittel der Zusammensetzung A  
(alle Angaben in Gew.-%)

10 Alkylbenzolsulfonat	8
Kalikokosseife	1,2
Nichtionisches Tensid	6 (1 Mol C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Fettalkohol, umgesetzt mit 7 Mol Ethylenoxid
Zeolith A	35
15 Natriumcarbonat	8
Natriummetasilikat x 5,5 H <sub>2</sub> O	6
Natriumcitrat	4
Natriumpercarbonat	18
Tetraacetylenethyldiamin (TAED)	5
20 Komplexbildner	0,3 (Ethyldiamintetra- methylenphosphonat)
Copolymer Acrylsäure/ Maleinsäure 70:30, Molmasse 70000	4
Natriumsulfat	3
25 Übrige Bestandteile	2,5 (Duftstoffe, Schaumdämpfer, Enzyme, opt. Aufheller)
Schüttdichte ca. 770 g/l	
Teichengröße ca. 700-1000 µm	

30

35

40

45

Tabelle 1

Eigenschaften der Waschmitteltabletten

5		Beispiel 3.1	Beispiel 3.2 (Vergleichs- beispiel)	Beispiel 3.3 (Vergleichs- beispiel)
10	Verwendete Partikel-Zusammensetzung als Sprengmittel	hergestellt nach Beispiel 2	handelsübliches Popcornpolymer	gemäß Beisp. 1 EP 1036839
	Menge an eingesetztem PVP in [Gew.-%]	2	2	5
15	Preßkraft in [kN]	9,0	5,98	6,48
	Preßdruck in [MPa]	14,5		
	Bruchkraft in [N]			<3
20	Auflöseverhalten in Wasser	< 30 Sekunden	< 15 Minuten	< 5 Sekunden

Es ist zu sehen, daß durch Zusatz der erfindungsgemäßen Partikel-  
 25 Zusammensetzung ein deutlich schnellerer Zerfall der Waschmittel-  
 tabletten erreicht wird. Im Vergleich zu EP 1036839 sind deutlich  
 geringere Mengen an quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als  
 Sprengmittel ausreichend um einen vergleichbar schnellen Zerfall  
 zu erreichen. Dies hat den Vorteil, daß die ökologische Belastung  
 30 des Abwassers deutlich geringer ist.

35

40

45



## Patentansprüche

1. Verwendung einer Partikel-Zusammensetzung, enthaltend  
5 Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel in kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß
- A höchstens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten  
10 Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 63 µm,
- B höchstens 30 Gew.-% und mindestens 0,1 Gew.-% der  
Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine  
15 Partikelgröße größer 1000 µm und
- C mindestens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten  
Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 200 µm  
aufweisen.
- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel-Zusammensetzung mit der Partikelgrößenverteilung gemäß den Merkmalen A, B und C direkt durch ein Polymerisationsverfahren oder durch Klassieren der aus der Polymerisation und Trocknung erhaltenen Polyvinylpyrrolidon-  
25 festkörper erhalten wird.
3. Partikel-Zusammensetzung, enthaltend Partikel aus quervernetztem Polyvinylpyrrolidon mit einer Partikelgrößenverteilung, in der  
30
- A höchstens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten  
Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 63 µm,
- B höchstens 30 Gew.-% und mindestens 0,1 Gew.-% der  
35 Partikel des quervernetzten Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße größer 1000 µm und
- C mindestens 10 Gew.-% der Partikel des quervernetzten  
Polyvinylpyrrolidons eine Partikelgröße kleiner 200 µm  
40 aufweisen.
4. Kompakte, teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse eine Partikel-Zusammensetzung gemäß Anspruch 3.  
45

## 21

5. Verfahren zur Herstellung von kompakten, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend quervernetztes Polyvinylpyrrolidon als Sprengmittel, indem man eine Partikel-Zusammensetzung gemäß Anspruch 3 in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht mit den pulverförmigen Inhaltsstoffen von Waschmitteln vermischt und anschließend das Gemisch durch Verdichten in eine kompakte Form überführt.
6. Verfahren zur Herstellung einer Partikel-Zusammensetzung gemäß Anspruch 3 durch Popcornpolymerisation, wobei man Popcornpolymerisate bildende Reaktionsmischungen aus N-Vinylpyrrolidon und Vernetzer unter Ausschluß von Sauerstoff und Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen bis zu 200°C polymerisiert, die Popcornpolymerisation als Fällungspolymerisation in Wasser oder in Substanz durchführt und die Partikelgröße der Popcornpolymeren durch Einleiten eines Inertgasstroms in die Reaktionsmischung regelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,01 bis 100 l Inertgas pro Stunde und 1 Reaktionsmischung in die Reaktionsmischung einleitet.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Popcornpolymerisation in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mit dem Einleiten des Inertgases in die Reaktionsmischung vor der Zugabe des Reduktionsmittels beginnt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertgas Stickstoff verwendet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzer N,N'-Divinylethylenharnstoff einsetzt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II International Application No  
EP 01/02644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F26/06 C08F2/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 956 430 A (M. TAZI) 11 September 1990 (1990-09-11) claim 1	1,6-11
A	EP 0 175 335 A (BASFA.G.) 26 March 1986 (1986-03-26)	
A	EP 0 508 358 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 14 October 1992 (1992-10-14)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2001

Date of mailing of the international search report

24/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02644

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4956430 A	11-09-1990	CA 2014353 A EP 0471743 A JP 4504874 T WO 9013577 A	01-11-1990 26-02-1992 27-08-1992 15-11-1990
EP 175335 A	26-03-1986	DE 3434137 A CA 1241798 A DE 3568443 D JP 61078808 A US 4647637 A	20-03-1986 06-09-1988 06-04-1989 22-04-1986 03-03-1987
EP 508358 A	14-10-1992	AU 665193 B AU 1757992 A AU 663084 B AU 1798692 A BR 9205889 A BR 9205891 A CA 2108164 A CA 2108165 A,C CN 1066878 A,B CN 1067917 A DE 69117490 D DE 69117490 T DE 69220832 D DE 69220832 T EP 0508034 A ES 2083560 T ES 2103849 T FI 934465 A FI 934467 A HK 1001345 A JP 6506497 T JP 6506721 T KR 201733 B MX 9201696 A MX 9201697 A NO 933603 A NO 933644 A NZ 242314 A NZ 242315 A PT 100372 A PT 100373 A SG 54301 A SK 110493 A TR 26786 A WO 9218597 A WO 9218598 A	21-12-1995 17-11-1992 28-09-1995 17-11-1992 05-07-1994 27-09-1994 13-10-1992 13-10-1992 09-12-1992 13-01-1993 04-04-1996 26-09-1996 21-08-1997 19-02-1998 14-10-1992 16-04-1996 01-10-1997 11-10-1993 29-10-1993 12-06-1998 21-07-1994 28-07-1994 15-06-1999 01-10-1992 30-10-1992 10-12-1993 02-12-1993 24-02-1995 26-05-1995 30-06-1993 30-07-1993 16-11-1998 06-07-1994 15-05-1995 29-10-1992 29-10-1992



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02644

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F26/06 C08F2/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 956 430 A (M. TAZI) 11. September 1990 (1990-09-11) Anspruch 1	1,6-11
A	EP 0 175 335 A (BASF A.G.) 26. März 1986 (1986-03-26)	
A	EP 0 508 358 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 14. Oktober 1992 (1992-10-14)	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02644

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4956430 A	11-09-1990	CA 2014353 A EP 0471743 A JP 4504874 T WO 9013577 A	01-11-1990 26-02-1992 27-08-1992 15-11-1990
EP 175335 A	26-03-1986	DE 3434137 A CA 1241798 A DE 3568443 D JP 61078808 A US 4647637 A	20-03-1986 06-09-1988 06-04-1989 22-04-1986 03-03-1987
EP 508358 A	14-10-1992	AU 665193 B AU 1757992 A AU 663084 B AU 1798692 A BR 9205889 A BR 9205891 A CA 2108164 A CA 2108165 A,C CN 1066878 A,B CN 1067917 A DE 69117490 D DE 69117490 T DE 69220832 D DE 69220832 T EP 0508034 A ES 2083560 T ES 2103849 T FI 934465 A FI 934467 A HK 1001345 A JP 6506497 T JP 6506721 T KR 201733 B MX 9201696 A MX 9201697 A NO 933603 A NO 933644 A NZ 242314 A NZ 242315 A PT 100372 A PT 100373 A SG 54301 A SK 110493 A TR 26786 A WO 9218597 A WO 9218598 A	21-12-1995 17-11-1992 28-09-1995 17-11-1992 05-07-1994 27-09-1994 13-10-1992 13-10-1992 09-12-1992 13-01-1993 04-04-1996 26-09-1996 21-08-1997 19-02-1998 14-10-1992 16-04-1996 01-10-1997 11-10-1993 29-10-1993 12-06-1998 21-07-1994 28-07-1994 15-06-1999 01-10-1992 30-10-1992 10-12-1993 02-12-1993 24-02-1995 26-05-1995 30-06-1993 30-07-1993 16-11-1998 06-07-1994 15-05-1995 29-10-1992 29-10-1992